



溶解仲钨酸铵和/或氧化钨的方法 CN 102649586 A

摘要

本发明涉及溶解仲钨酸铵和/或氧化钨的方法。溶解仲钨酸铵和/或氧化钨的方法包括: 将仲钨酸铵和/或氧化钨与氨水混合, 以便得到混合物; 以及将所得到的混合物进行搅拌并升温, 以便彻底溶解仲钨酸铵和/或氧化钨, 得到含有钨酸铵的溶液。通过采用上述方法, 可以低成本地回收钨冶炼过程中产生的不合格产品, 为钨冶炼新技术、新产品的研究开发提供了基础, 并且工艺流程短、效率高、设备和操作都很简单。

说明

溶解仲钨酸铵和/或氧化钨的方法

技术领域

本发明涉及化工领域, 具体而言, 涉及一种溶解仲钨酸铵和/或氧化钨的方法。

背景技术

钨在冶炼生产过程中会产生仲钨酸铵废料、氧化钨废料, 以及钨粉、碳化钨和钨的硬质合金废料等不合格品。目前, 一些厂家为了降低成本, 提高钨冶炼回收率, 在钨制品加工过程中加入不合格产品作为晶种, 虽然可以处理掉不合格产品同时不增加成本, 但是掺杂后的产品用于生产钨粉、碳化钨和钨的硬质合金会影响后序产品的质量; 还有一些厂家直接用强碱溶解不合格产品, 使之变成钨酸钠溶液返回生产仲钨酸铵, 但这种方法成本极闻。

因此, 目前溶解仲钨酸铵和/或氧化钨的手段仍有待改进。

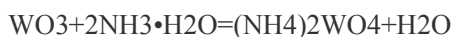
发明内容

本发明 G 在至少解决现有技术中存在的技术问题之一。为此, 本发明的一个目的在于提出一种能够有效溶解仲钨酸铵和/或氧化钨的方法。

在本发明的一个方面, 本发明提出了一种能够有效溶解仲钨酸铵和/或氧化钨(WO₃, 有时也称为三氧化钨)的方法。根据本发明的实施例, 该方法包括: 使仲钨酸铵和/或氧化钨与氨水混合, 以便得到混合物; 以及将所得到的混合物进行搅拌并升温, 以便溶解仲钨酸铵和/或氧化钨, 得到含有钨酸铵的溶液。发明人惊奇地发现通过将仲钨酸铵和/或氧化钨与氨水混合, 并且进行搅拌加热, 可以有效地使得仲钨酸铵和/或氧化钨与氨水发生反应, 生成钨酸铵。其中, 氨水溶解仲钨酸铵的反应方程式为:



氨水溶解氧化钨的反应方程式为:



由此, 可以有效地将仲钨酸铵和/或氧化钨溶解于氨水中, 得到含有钨酸铵的溶液。由此, 根据本发明实施例的方法, 不但可以低成本地回收钨冶炼过程中产生的不合格产品, 为钨冶炼新技术、新产品的研究开发提供了基础, 并且工艺流程短、效率高、设备和操作简单。



通过采用根据本发明的实施例的上述方法,可以溶解仲钨酸铵、氧化钨或仲钨酸铵与氧化钨的混合物中的至少一种。根据本发明的实施例,可以溶解的氧化钨种类并不受特别限制。根据本发明的实施例,氧化钨可以来源于黄色氧化钨、紫色氧化钨、蓝色氧化钨以及被氧化后的钨粉、碳化钨和钨的硬质合金中的至少一种。根据本发明的实施例,可以溶解的仲钨酸铵废料并不受特别限制,仲钨酸铵废料可以是来自于仲钨酸铵生产工艺过程中所产生的清槽料、筛上物和地面脏化料中的至少一种。在本文中所使用的术语“清槽料”指的是蒸发结晶后期冷却过程中结晶母液自然析出的细小晶体。在本文中所使用的术语“筛上物”指的是仲钨酸铵烘干后过小于 100 目的标准筛而产生的粗颗粒产品。在本文中所使用的术语“地面脏化料”指的是在物料运输过程中掉到地面上的产品。清槽料、筛上物和脏化料主要成分都是仲钨酸铵。根据本发明的实施例,可以溶解的氧化钨废料并不受特别限制,氧化钨废料可以是来自于仲钨酸铵生产工艺过程中所产生的炉头粉和地面脏化料中的至少一种。在本文中所使用的术语“炉头粉”指的是仲钨酸铵煅烧生成氧化钨过程中产生的细小产品。在本文中所使用的术语“地面脏化料”指的是氧化钨物料转移过程中产生的地面料。由此,不但可以处理仲钨酸铵和氧化钨废料,还可以处理经氧化后的钨粉、碳化钨以及钨的硬质合金生产废料,从而进一步提高回收率,具有巨大的工业价值,并实现了钨冶炼不合格品的清洁生产,可以使钨冶炼生产现场更好管理,更加清洁,此外,可以降低不合格品回收成本,减少能耗。

根据本发明的实施例,用于溶解仲钨酸铵和/或氧化钨的氨水的浓度并不受特别限制,可以为至少 5 重量%。根据本发明的实施例,用于溶解仲钨酸铵和/或氧化钨的氨水的用量也不受特别限制,可以为理论量的至少 1.2 倍。在本文中所使用的术语“理论量”的含义是,按照化学方程式所计算得到的氨水使用量,例如,溶解 IOOG 仲钨酸铵需要氨水 15.6G,溶解 IOOG 氧化钨需要氨水 30.2G。根据本发明的实施例,国标“0”级品氧化钨或仲钨酸铵 IOOG 在 100 摄氏度温度和 450RPM 搅拌速度下与氨水反应 3 小时,随着溶解仲钨酸铵或氧化钨的氨水理论量倍数的增加,仲钨酸铵或溶解率不断提高,例如溶解仲钨酸铵或氧化钨的氨水理论量倍数由 1.0 倍增大到 2.0 倍时,仲钨酸铵溶解率由 63.73%提高到 96.45%,氧化钨溶解率由 76.22%提高到 100%,而继续增大理论量倍数,仲钨酸铵溶解率基本不变,因此优选氨水理论用量的 2.0 倍。例如,溶解 IOOG 仲钨酸铵或者氧化钨所用 2.0 倍理论量氨水分别为 31.2G 和 60.4G。

根据本发明的实施例,在溶解仲钨酸铵和/或氧化钨的过程中,搅拌速度并不受特别限制,可以为至少 200RPM。根据本发明的实施例,在溶解仲钨酸铵和/或氧化钨的过程中,国标“0”级品氧化钨或仲钨酸铵 IOOG 在 100 摄氏度温度下与 10 重量%、2.0 倍理论量氨水。例如,针对氧化钨或仲钨酸铵 100G,分别使用氨水的量为: 604G 和 312G,反应 3 小时,随着搅拌速度的增大,仲钨酸铵和/或氧化钨的溶解率不断提高,例如搅拌速度由 250RPM 升高到 450RPM 时,仲钨酸铵的溶解率由 69.13%提高到 96.62%,氧化钨溶解率由 87.35%提高到 100%,而继续增大搅拌速度,仲钨酸铵的溶解率基本不变,因此优选 450RPM 的搅拌速度对所述混合物进行搅拌。

根据本发明的实施例,在溶解仲钨酸铵和/或氧化钨的过程中,反应温度并不受特别限制,可以是 4(T140 摄氏度)。根据本发明的实施例,在溶解仲钨酸铵和/或氧化钨的过程中,国标“0”级品氧化钨或仲钨酸铵 IOOG 与 10 重量%、2.0 倍理论量氨水在 450RPM 搅拌速



度下反应 3 小时,随着反应温度的提高,仲钨酸铵的溶解率不断提高,例如当反应温度升高到 140 摄氏度时,仲钨酸铵的溶解率为 100%,因此优选 140 摄氏度为氨水溶解仲钨酸铵的反应温度;而当反应温度升高到 100 摄氏度时,氧化钨已经被完全溶解,继续升温虽然同样可以完全溶解氧化钨,但是能耗增大,因此优选 100 摄氏度为氨水溶解氧化钨的反应温度。

根据本发明的实施例,在溶解仲钨酸铵和/或氧化钨的过程中,反应时间并不受特别限制,可以是 0.5⁴ 小时。根据本发明的实施例,在溶解仲钨酸铵和/或氧化钨的过程中,国标“0”级品氧化钨或仲钨酸铵 IOOG 在 100 摄氏度温度和 450RPM 搅拌速度下与 10 重量%、2.0 倍理论量氨水反应(例如,针对氧化钨或仲钨酸铵 100G,分别使用氨水的量为:604G 和 312G),随着反应温度的延长,仲钨酸铵或氧化钨的溶解率不断提高,例如反应时间由 60MIN 延长到 180MIN 时,仲钨酸铵溶解率由 64.52%提高到 96.45%,氧化钨的溶解率由 89.76%提高到 100%,而继续延长反应时间,仲钨酸铵的溶解率基本不变,因此优选反应时间为 180MIN。由此可见,利用本发明的方法,工艺流程短,效率高,操作简单。

根据本发明的实施例,进行溶解仲钨酸铵和/或氧化钨反应的容器的类型也不受特别限制,可以是本领域中已知的任何可以用于进行溶解仲钨酸铵和/或氧化钨反应的容器。根据本发明的一个实施例,进行溶解仲钨酸铵和/或氧化钨反应的反应器可以是密闭反应釜。根据本发明的实施例,溶解反应完成后进一步包括对所述含有钨酸铵的溶液进行过滤,由此可以将部分未溶解的产品用于再次氨水溶解,从而达到彻底溶解,另外,可以将部分不能溶解杂质过滤分离,从而得到更纯净的钨酸铵溶液。

由此,根据本发明的实施例,本发明提出了一种新颖的溶解仲钨酸铵和/或氧化钨的方法,该方法至少具有下列优点之一:

- 1、根据本发明实施例采用的低温低压氨水彻底溶解仲钨酸铵和氧化钨的方法,可以一步制取浓钨酸铵溶液,工艺流程短、效率高、设备和操作都很简单。
- 2、根据本发明实施例采用的低温低压氨水彻底溶解仲钨酸铵和氧化钨的方法,可以应用于处理仲钨酸铵或者氧化钨的不合格产品,成本低,回收率高,具有巨大的工业价值,生产上可立即投入使用,实现了钨冶炼不合格品的清洁生产。
- 3、根据本发明实施例采用的低温低压氨水彻底溶解仲钨酸铵和氧化钨的方法,对于处理仲钨酸铵或者氧化钨的不合格产品,与强碱溶解技术相比,不但流程短,而且成本明显降低;与掺杂技术(即掺杂不合格产品)相比,质量稳定性更好,且有助于提高企业形象。
- 4、根据本发明实施例采用的低温低压氨水彻底溶解仲钨酸铵和氧化钨的方法,适应性强,不但可以处理仲钨酸铵和氧化钨废料,而且还可以处理经氧化后的钨粉、碳化钨以及钨的硬质合金生产废料。
- 5、根据本发明实施例采用的低温低压氨水彻底溶解仲钨酸铵和氧化钨的方法,为钨冶炼新技术、新产品的开发提供了基础,特别是钨精矿一步制取氧化钨,再通过氨溶并蒸发结



晶生产仲钨酸铵的钨冶炼技术; 以及氨溶国标“0”仲钨酸铵和氧化钨再进行蒸发结晶生产高纯仲钨酸铵和高纯氧化钨等新产品的技术。

具体实施方式

下面详细描述本发明的实施例, 需要说明的是下面描述的实施例是示例性的, 仅用于解释本发明, 而不能理解为对本发明的限制。另外, 如果没有明确说明, 在下面的实施例中采用的所有试剂均为市场上可以购得的, 对于没有列出的反应条件, 也均为本领域技术人员容易获得的。

实施例 1

确定工艺参数

II 反应温度对仲钨酸铵 (APT) 和氧化钨溶解率的影响。

氨水溶解 APT 和氧化钨试验条件为: 每次取国标“0”级品氧化钨或 APT(LOOG), 反应时间 3H, 10%氨水用量为理论量的 2 倍, 搅拌速度为 450R/MIN(在本文中 R/MIN 与 RPM 可以互换使用), 分别考察了不同反应温度对 APT 和氧化钨溶解率的影响。结果见表 1、表 2。

表 1 不同反应温度对 APT 溶解率的影响

反应温度, °C	60	80	100	120	140
未溶解 APT 质量, g	23.33	15.34	3.55	0.68	0
APT 溶解率, %	76.67	84.66	96.45	99.32	100

表 2 不同反应温度对氧化钨溶解率的影响

反应温度, °C	40	60	80	100	120
未溶解氧化钨质量, g	12.65	8.88	1.32	0	0
氧化钨溶解率, %	87.35	91.12	98.68	100	100

由表 1 可知, 随着反应温度的提高, APT 溶解率不断提高。当反应温度升高到 140° C 时, APT 彻底溶解。因此, 选择温度为 140° C 为氨水溶解 APT 的最佳反应温度。

由表 2 可知, 随着反应温度的提高, 氧化钨溶解率不断提高。当反应温度升高至 100° C 时, 氧化钨全被溶解, 继续升高温度虽然也可完全溶解氧化钨, 但是能耗增大。故 100° C 为氨水溶解氧化钨最佳反应温度。



1.2 搅拌速度对 APT 和氧化钨溶解率的影响。

氨水溶解 APT 和氧化钨试验条件为: 每次取国标“0”级品氧化钨或 APTLOOG, 反应温度为 100° C, 反应时间 3H, 10%氨水用量为理论量的 2 倍, 分别考察了不同搅拌速度对 APT 和氧化钨溶解率的影响。结果见表 3、表 4。

表 3 不同搅拌速度对 APT 溶解率的影响

搅拌速度, r/min	250	350	450	500	600
未溶解 APT 质量, g	30.87	23.65	3.55	3.46	3.38
APT 溶解率, %	69.13	76.35	96.45	96.54	96.62

表 4 不同搅拌速度对氧化钨溶解率的影响

搅拌速度, r/min	250	300	400	430	450
未溶解氧化钨质量, g	12.65	8.88	1.32	0.95	0
氧化钨溶解率, %	87.35	91.12	98.68	91.05	100

由表 3 可知, 随着搅拌速度的增大, APT 溶解率不断提高。搅拌速度由 250R/MIN 升高到 450R/MIN 时, APT 溶解率由 69.13%提高到 96.62%。继续增大搅拌速度, APT 溶解率基本不变。因此, 选择搅拌速度为 450R/MIN。[0040] 由表 4 可知, 随着搅拌速度的增大, 氧化钨溶解率不断提高。搅拌速度由 250R/MIN 升高到 450R/MIN 时, 氧化钨溶解率由 87.35%提高到 100%。因此, 选择搅拌速度为 450r/ mirio

1.3 反应时间对 APT 和氧化钨溶解率的影响。

氨水溶解 APT 和氧化钨试验条件为: 每次取国标“0”级品氧化钨或 APTLOOG, 反应温度为 100° C, 10%氨水用量为理论量的 2 倍, 搅拌速度为 450R/MIN, 分别考察了不同反应时间对 APT 和氧化钨溶解率的影响。结果见表 5、表 6。

表 5 不同反应时间对 APT 溶解率的影响

反应时间, min	60	100	140	180	210
未溶解 APT 质量, g	35.48	15.29	7.44	3.55	3.25
APT 溶解率, %	64.52	84.71	92.56	96.45	96.75



表 6 不同反应时间对氧化钨溶解率的影响

反应时间, r/min	60	100	140	180	210
未溶解氧化钨质量, g	10.24	3.27	0.43	0	0
氧化钨溶解率, %	89.76	96.73	99.57	100	100

由表 5 可知, 随着反应时间的延长, APT 溶解率不断提高。反应时间由 60MIN 延长到 180MIN 时, APT 溶解率由 64.52% 提高到 96.45%。继续延长反应时间, APT 溶解率基本不变。因此, 选择反应时间为 180MIN。

由表 6 可知, 随着反应时间的延长, 氧化钨溶解率不断提高。反应时间由 60MIN 延长到 140MIN 时, 氧化钨溶解率由 89.76% 提高到 99.57%。继续延长反应时间至 180MIN, 氧化钨溶解率可达到 100%。因此, 选择反应时间为 180MIN。

1.4 氨水用量对 APT 和氧化钨溶解率的影响。

氨水溶解 APT 和氧化钨试验条件为: 每次取国标“0”级品氧化钨或 APTLOOG, 反应温度为 100° C, 反应时间为 3H, 搅拌速度为 450R/MIN, 分别考察了不同氨水理论量倍数对 APT 和氧化钨溶解率的影响见表 7、表 8。

表 7 不同理论量倍数对 APT 溶解率的影响

理论量倍数, n	1.0	1.4	1.7	2.0	2.3
未溶解 APT 质量, g	36.27	24.85	9.65	3.55	3.32
APT 溶解率, %	63.73	75.15	90.35	96.45	96.68

表 8 不同理论量倍数对氧化钨溶解率的影响

理论量倍数, n	1.0	1.4	1.7	1.9	2.0
未溶解氧化钨质量, g	23.78	17.45	2.20	1.2	0
氧化钨溶解率, %	76.22	82.55	97.80	98.8	100

由表 7 可知, 随着氨水理论量倍数的增加, APT 溶解率不断提高。理论量倍数由 1.0 倍增大到 2.0 倍时, APT 溶解率由 63.73% 提高到 96.45%。继续增大理论量倍数, APT 溶解率基本不变。因此, 选择氨水用量为理论量的 2.0 倍。



由表 8 可知, 随着氨水理论量倍数的增加, 氧化钨溶解率不断提高。理论量倍数由 1.0 倍增大到 2.0 倍时, 氧化钨溶解率由 76.22% 提高到 100%。因此, 选择氨水用量为理论量的 2.0 倍。

实施例 2

原料: 仲钨酸铵清槽料、氧化钨炉头粉(仲钨酸铵清槽料主要成分为仲钨酸铵, 杂质含量小于 0.5%, 氧化钨炉头粉主要成分为三氧化钨, 杂质含量小于 0.5%)分析纯 25 重量%氨水

设备: WHF_1 型循环水式多用真空泵

实施例 2.1

IOOG 仲钨酸铵清槽料与 70ML25 重量%氨水、150ML 纯水在密封反应釜内以 200RPM 转速混合搅拌, 升温至 70 摄氏度并保温 1 小时。反应完毕, 冷却过滤得到 250ML 钨酸铵溶液, 滤渣低温烘干称重为 35G, 溶解率为 65%。

实施例 2.2

IOOG 仲钨酸铵清槽料与 100ML25 重量%氨水、150ML 纯水在密封反应釜内以 300RPM 转速混合搅拌, 升温至 100 摄氏度并保温 3 小时。反应完毕, 冷却过滤得到 215ML 钨酸铵溶液, 滤渣低温烘干称重为 23G, 溶解率为 77%。

实施例 2.3

IOOG 仲钨酸铵清槽料与 120ML25 重量%氨水、150ML 纯水在密封反应釜内以 400RPM 转速混合搅拌, 升温至 100 摄氏度并保温 3 小时。反应完毕, 冷却过滤得到 265ML 钨酸铵溶液, 清槽料全部溶解, 溶解率为 100%。

实施例 2.4

IOOG 氧化钨炉头粉与 80ML25 重量%氨水、150ML 纯水在密封反应釜内以 250RPM 转速混合搅拌, 升温至 60 摄氏度并保温 2 小时。反应完毕, 冷却过滤得到 225ML 钨酸铵溶液, 滤渣低温烘干称重为 22G, 溶解率为 78%。

实施例 2.5

IOOG 氧化钨炉头粉与 130ML25 重量%氨水、150ML 纯水在密封反应釜内以 400RPM 转速混合搅拌, 升温至 100 摄氏度并保温 2 小时。反应完毕, 冷却过滤得到 275ML 钨酸铵溶液, 炉头粉全部溶解, 溶解率为 100%。

在本说明书的描述中, 参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中, 对上述术语的示意性表述不一定指的是相同的实施例或示例。而且, 描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任何一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。